

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-81742

(P2003-81742A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
A 6 1 K	7/00	A 6 1 K	7/00
	7/04		7/04
	7/06		7/06
	7/075		7/075
	7/08		7/08

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-277521(P2001-277521)	(71) 出願人	000003968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成13年9月13日 (2001.9.13)	(72) 発明者	樋渡 智章 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	柴田 美奈子 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
		(74) 代理人	100098843 弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧料用樹脂組成物およびそれを用いた化粧料

(57) 【要約】

【課題】 2以上の性質を兼ね備えた樹脂を用いることによって、化粧料に要求される複数の性能を同時に満足させることが可能な化粧料用樹脂組成物および化粧料を提供する。

【解決手段】 エチレン性不飽和結合を有する化合物由来の構成単位を有し、数平均分子量が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも2つ以上のガラス転移点または融点を有するブロック共重合体を含む化粧料用樹脂組成物およびそれを用いた化粧料である。好ましくは、前記ブロック共重合体が、親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有する前記化粧料用樹脂組成物およびそれを用いた化粧料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和結合を有する化合物由来の構成単位を有し、数平均分子量が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも2つ以上のガラス転移点または融点を有するブロック共重合体を含む化粧料用樹脂組成物。

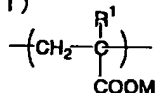
【請求項2】 前記ブロック共重合体が、親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有する請求項1に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項3】 前記親水性基が、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基の群、アミノ基（四級アンモニウム塩基を含む）、ヒリジル基およびこれらの塩からなるカチオン性基の群、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基からなるノニオン性基の群、カルボキシペタイン基からなる両イオン性基、ならびにアミノオキサイド基からなる分極性基の群から選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載の化粧料用樹脂組成物。

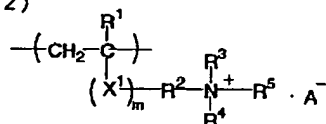
【請求項4】 前記ブロック共重合体が、下記一般式(1)～(5)のいずれかで表される構成単位を含むブロックを少なくとも1つ有する請求項1～3のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【化1】

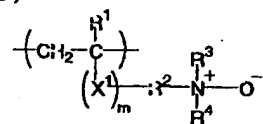
一般式(1)



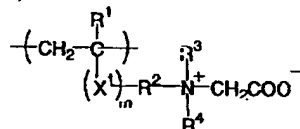
一般式(2)



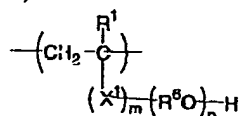
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



(式中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、R²およびR⁶はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、R³、R⁴およびR⁵はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、X¹は-COO-、-CONH-、-O-または-NH-を表す。A⁻はアニオンを表し、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。mは0または1を表し、nは1～50のいずれかの整数を表す。)

【請求項5】 前記ブロック共重合体が、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体である請求項1～4のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項6】 前記ブロック共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構成単位およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構成単位を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項7】 前記ブロック共重合体が、前記エチレン性不飽和カルボン酸由来の単位を10～90重量%、およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単位を90～10重量%含む請求項6に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項8】 前記ブロック共重合体を構成している少なくとも1つのブロックが、重合後に後処理によって形成されたブロックである請求項1～7のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項9】 前記後処理が加水分解処理であることを特徴とする請求項8に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項10】 前記ブロック共重合体が、前記ブロック共重合体の少なくとも1つのブロックを構成しているモノマーからなるホモポリマーのガラス転移点または融点と略等しいガラス転移点または融点を有する請求項1～9のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項11】 前記ブロック共重合体を構成しているブロック単位の数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^5$ である請求項1～10のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項12】 前記ブロック共重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、2.5以下である請求項1～11のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項13】 前記ブロック共重合体が、水および/またはアルコールに分散可能もしくは溶解可能である請求項1～12のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項14】 前記ブロック共重合体が、有機ハロゲン化合物を開始剤とし、周期律表第8族、9族、10族および11族元素から選ばれる金属を中心金属とする金属

錯体を少なくとも触媒として用いた制御ラジカル重合で製造されたことを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項15】 前記ブロック共重合体が、ハロゲン化銅およびアミン化合物から得られる金属錯体を触媒として用いた制御ラジカル重合により製造されたことを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物。

【請求項16】 請求項1～15のいずれか1項に記載の化粧料用樹脂組成物を用いたことを特徴とする化粧料。

【請求項17】 髪用、皮膚用または爪用の化粧料であることを特徴とする請求項16に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブロック共重合体を含有する化粧料用樹脂組成物およびそれを用いた化粧料に関し、より詳細には、骨格中に異なる2つ以上の特性を有する重合体単位がブロック的に導入されたブロック共重合体を含有する化粧料用樹脂組成物およびこれを用いた化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、皮膚用、爪用および毛髪用の化粧料として、皮膜形成性を有する樹脂を利用したものが知られている。例えば、皮膚用または爪用としては、化粧持ちを改良するため、皮膚または爪の保護のため、あるいは皮膚または爪への着色その他の装飾を目的とする化粧料に皮膜形成性を有する樹脂が利用されている。また毛髪用の化粧料としては、毛髪への親和性および毛髪間の接着性によるスタイリングの保持を目的として皮膜形成性を有する樹脂が利用されている。例えば、毛髪用化粧料用樹脂としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系および両性系の樹脂が、従来使用されている。ノニオン系樹脂としてはポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドンなどが使用されているが、ポリビニルピロリドンは湿度条件の影響を受けやすく、従って、これを利用した毛髪化粧料によって形成された皮膜も、湿度条件の影響を受けやすいという問題がある。即ち、吸湿前の皮膜は硬くてフレーキング現象を起こしやすいのに対し、高温多湿時には非常に柔軟となってブロッキング現象を起こし、毛髪が互いに固着して、くし入れおよびブラッシングが困難になる傾向がある。ポリビニルメチルエーテルにおいては、このような湿度による影響が更に著しい。

【0003】アニオン系樹脂としては、アニオン性基であるカルボン酸を有するビニルカルボン酸（例えばアクリル酸、メタクリル酸等）と、スチレンまたはアクリル酸アルキルエステル等との共重合体が挙げられる。このアニオン系樹脂はノニオン系樹脂とは異なり、湿度による影響は受け難いが、頭髮と同じアニオン性であるため

頭髮に対する親和性が弱い。また、一般にアニオン系樹脂の皮膜は硬く、整髪効果は高いが、その一方で、もちろん、フレーキング現象が起こり易いという問題がある。更に、アニオン性であることによりカチオン性物質の添加は制限され、洗髪時のリンス剤（カチオン性）等による固化現象も懸念される。カチオン性樹脂は頭髮に対する親和性は前二者よりも大であるが、ノニオン系樹脂と同様に湿度による影響を受けやすい。また、カチオン性であることによる毒性や皮膚刺激性が懸念されるとともに、アニオン系物質の添加が制限され、洗髪時のシャンプー（アニオン性）による固化現象も懸念される。

【0004】また、洗髪により容易に除去し得ること、毛髪用化粧料の調製時に水で希釈し易いことおよび環境問題の点からアルコールフリーの毛髪用化粧料が求められつつあることなどの理由から、使用される樹脂は水溶性であることが好ましい。しかし一般に、樹脂の水溶性を上げるとセット力が低下するという問題がある。これらアニオン系樹脂、カチオン系樹脂およびノニオン系樹脂を含有する毛髪用化粧料の欠点を改良するものとして、カルボキシベタインやアミノキサイド基を親水基とする共重合体である両性イオンポリマーを用いた化粧料が提案されている（特開昭51-9732号公報、特開昭55-104209号公報、特開平10-72323号公報等）。しかしこの両性イオンポリマーは、各種化粧用基材との相溶性が充分でないなどの問題がある。

【0005】以上の様な汎用イオン性樹脂はそれぞれの特徴を生かしつつ、毛髪への親和性や皮膜形成能、毛髪間の接着性によりスタイリングを保持する役割を果たしてきた。しかしこれら汎用イオン性樹脂を利用したスタイリング剤は、吸湿時のべたつき、および乾燥時のごわつきなどの問題点を有する。そのため、実際の処方系では、少量の油剤等をポリマーに加えることで感触の改善を図っている。油剤の添加はポリマー性能の低下を引き起こし、その結果、本来の高いセット力の保持が困難となる。これを解決する一つ的手段として、セツ性および良感触性といった複数の性能を保持しつつ、洗髪時の洗浄容易性を有する新しいポリマーの開発が要望されている。このような背景を踏まえ、近年、ランダム共重合体主鎖に水溶性グラフト鎖を有する水もしくはアルコールに可溶または分散性の熱可塑性エラストマーの検討がなされてきたが、吸湿時のべたつきを生じ、化粧料用樹脂組成物としての十分な樹脂弾性能を得るには至っていない（特表平8-512083号公報、特開平11-181029号公報）。

【0006】ところで、熱可塑性エラストマー性共重合体は周知であり、代表的なものとしてスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、およびこれらの水添重合体（それぞれ、スチレン-エチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体と呼ばれる）が広く使用されている。これらのブ

ブロック共重合体は、共重合体に溶解性および強度を付与する熱可塑性樹脂的性質と、共重合体に柔軟性および形状保持性を付与するゴム様弾性質とをともに有する。また、これらのブロック共重合体は、種々の汎用熱可塑性樹脂の相溶化剤として使用し得ることが知られている。しかしながら、ほとんどの熱可塑性エラストマー性共重合体は、水および/またはアルコール系溶媒に、通常、不溶であるかまたは難溶であり、化粧品用樹脂組成物に適さない。前記性質を有するとともに、水および/またはアルコールに対する溶解性を有する熱可塑性エラストマー性共重合体を提供できれば、改善された化粧品用樹脂組成物を開発する上で有用である。また、上記のような水溶性熱可塑性エラストマーを汎用樹脂の相溶化剤として用いることで、従来では不可能だったポリマーブレンド（アニオン樹脂とカチオン樹脂の併用等）の可能性も期待される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この様に、従来の毛髪セット剤用の汎用樹脂においては、樹脂単独では高いセット性と良感触性等の要求される複数の性能を得ることができず、実際には各種樹脂の併用系および油剤などの添加により性能を維持し使用してきた。しかし、これらの油剤添加は本来の樹脂性能の低下を導くという問題を抱えている。

【0008】本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、2以上の性質を兼ね備えた樹脂を用いることによって、化粧品に要求される複数の性能を同時に満足させることが可能な化粧品用樹脂組成物および化粧料を提供することを課題とする。また、本発明は、毛髪、皮膚または爪に対して皮膜形成性に優れるとともに、ゴム弾性によるしなやかさを有し、皮膜形成によるべたつき感および違和感を与えない使用感に優れた化粧料または化粧料を作製可能な化粧品用樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記問題を解決するため種々の検討を重ねた結果、特定の物性を示すブロック共重合体は、例えば、皮膜の柔軟性および皮膜の形状維持性といった、化粧品用樹脂に要求される互いに相反する特性を示し得ること、さらにこれらの要求を満たしつつ、親水性といった、化粧料を調製する上でもしくは環境上要求される性能をも有するとの知見を得、さらに検討を重ねて本発明を完成した。即ち、本発明の化粧品用樹脂は、エチレン性不飽和結合を有する化合物由来の構成単位を有し、数平均分子量が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも2つ以上のガラス転移点または融点を有するブロック共重合体を含むことを特徴とする。前記ブロック共重合体は、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体およびマルチブロック共重合体のいずれであってもよい。

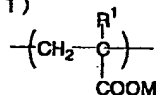
【0010】本発明の好ましい態様として、前記ブロック共重合体が親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有する上記化粧品用樹脂組成物が提供される。前記親水性基は、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基、両イオン性基および分極性基のいずれであってもよい。本発明のより好ましい態様として、前記親水性基が、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基の群、アミノ基（四級化アンモニウム塩基を含む）、ヒリジル基およびこれらの塩からなるカチオン性基の群、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基からなるノニオン性基の群、カルボキシペタイン基からなる両イオン性基の群、ならびにアミノオキサイド基からなる分極性基の群から選ばれる少なくとも1種である前記化粧品用樹脂組成物が提供される。

【0011】また、本発明の好ましい態様として、前記ブロック共重合体が、下記一般式(1)～(5)のいずれかで表される構成単位を含むブロックを少なくとも1つ有する上記化粧品用樹脂組成物が提供される。

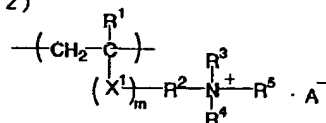
【0012】

【化2】

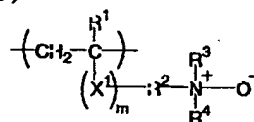
一般式(1)



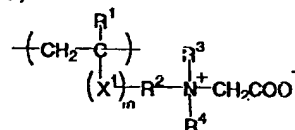
一般式(2)



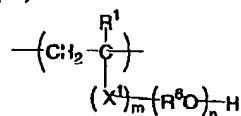
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



【0013】式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 および R^6 はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状

または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ水素原子、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7~24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 X^1 は $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ または $-NH-$ を表す。 A^- はアニオンを表し、 M は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。 m は0または1を表し、 n は1~50のいずれかの整数を表す。

【0014】本発明の好ましい態様として、前記ブロック共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構成単位およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構成単位を含む上記化粧料用樹脂組成物；前記ブロック共重合体が、前記エチレン性不飽和カルボン酸由来の単位を10~90重量%、およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単位を90~10重量%含む上記化粧料用樹脂組成物；および前記ブロック共重合体が、前記ブロック共重合体の少なくとも1つのブロックを構成しているモノマーからなるホモポリマーのガラス転移点または融点と略等しいガラス転移点または融点を有する上記化粧料用樹脂組成物；が提供される。なお、本明細書において「略等しい」とは完全に同一である場合および測定誤差の許容範囲で同一である場合以外にも、両者の差が10℃以下の範囲内である場合も含まれる。

【0015】本発明の好ましい態様として、前記ブロック共重合体を構成している少なくとも1つのブロックが、重合後の後処理により形成されたブロックである上記化粧料用樹脂組成物；前記ブロック共重合体を構成しているブロック単位の数平均分子量が $10^3 \sim 10^5$ である上記化粧料用樹脂組成物；前記ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が2.5以下である上記化粧料用樹脂組成物；が提供される。なお、前記後処理には、窒素の四級化処理、アミノキシド化処理およびエステル結合の加水分解処理等が含まれる。

【0016】本発明の好ましい態様として、前記ブロック共重合体は、水および/またはアルコールに分散可能もしくは溶解可能である上記化粧料用樹脂組成物；前記ブロック共重合体が、50MPa以上（より好ましくは100MPa以上）のヤング率を有し、且つ150%以上（より好ましくは200%以上）の伸び率を有する被膜を形成可能である上記化粧料用樹脂組成物；前記ブロック共重合体が、前記ブロック共重合体の少なくとも1つのブロックを構成しているモノマーからなるホモポリマーのガラス転移点または融点と略等しいガラス転移点または融点を有する上記化粧料用樹脂組成物；が提供される。

【0017】本発明の好ましい態様として、前記ブロック共重合体が、制御ラジカル重合により製造されたことを特徴とする上記化粧料用樹脂；前記ブロック共重合

が、有機ハロゲン化合物を開始剤とし、周期律表第8族、9族、10族および11族元素から選ばれる金属を中心金属とする金属錯体を少なくとも触媒として用いた制御ラジカル重合で製造されたことを特徴とする上記化粧料用樹脂組成物；前記ブロック共重合体は、ハロゲン化銅およびアミン化合物から得られる金属錯体を触媒として用いた制御ラジカル重合により製造されたことを特徴とする上記化粧料用樹脂組成物；前記ブロック共重合体は、エチレン性不飽和結合を有する第1の化合物のホモポリマーからなる高分子開始剤を用いてエチレン性不飽和結合を有する第2の化合物を重合し、前記第1の化合物由来の構成単位からなる第1のブロックと前記第2の化合物由来の構成単位からなる第2のブロックとを含む共重合体を製造する重合工程と、前記第1および/または第2のブロックを後処理して第3のブロックを生成する後処理工程とから製造されたブロック共重合体であることを特徴とする上記化粧料用樹脂組成物；が提供される。

【0018】別の観点から、上記化粧料用樹脂組成物を用いたことを特徴とする化粧料；毛髪用、爪用、皮膚用であることを特徴とする前記化粧料；が提供される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。なお、本明細書において「〜」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0020】本発明の化粧料用樹脂組成物は、ブロック共重合体を含有する。前記ブロック共重合体は、エチレン性不飽和結合を有する化合物由来の構成単位を有する数平均分子量が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ の共重合体である。ブロック共重合体の数平均分子量が 1.0×10^6 を超えると、溶液粘度が高くなる等、化粧料としての使用に際して問題を生じることがある。一方、数平均分子量が 1.0×10^3 未満であると、皮膜形成能が低下するため、化粧料の用途に供した際に十分な性能が得られないという問題がある。前記ブロック共重合体の重量平均分子量の好ましい範囲は、用途によって異なるが、毛髪用化粧料、特に毛髪セット剤としての用途に供する場合は $5.0 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^5$ が好ましく、コンディショニング機能付与剤の用途に供する場合は $2.0 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ が好ましい。また皮膚用および爪用の化粧料の用途に供する場合は、 $1.0 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ が好ましく、 $2.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ がより好ましい。

【0021】前記ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) については、特に制限はないが、2.5以下であるのが好ましく、2.0以下であるのがより好ましく、1.8以下であるのがさらに好ましく、1.5以下であるのが特に好

ましい。Mw/Mnが2.5を越えるとブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。後述する制御ラジカル重合法を利用することによって、Mw/Mnが小さい、均一なブロック共重合体を得られる。

【0022】前記ブロック共重合体の各ブロック組成の数平均分子量については、特に制限はないが、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ が好ましく、 $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ がより好ましい。数平均分子量が 1.0×10^3 より小さいと粘度が過度に低下する傾向があり、一方、数平均分子量が 1.0×10^5 より大きいと粘度が過度に高くなる傾向があるため、必要とする樹脂性能に応じて、前記範囲内に設定されるのが好ましい。

【0023】本発明のブロック共重合体、2以上のガラス転移点または融点を有する。2つのガラス転移点のうち、高温側側のものであれば、 25°C 以上が好ましく、 40°C 以上がより好ましく、 50°C 以上がさらに好ましい。2つのガラス転移点のうち、低温側側のものであれば、 25°C 未満が好ましく、 0°C 以下がより好ましく、 -20°C 以下がさらに好ましい。融点はいずれも室温付近あるいはそれ以上であるのが好ましい。前記ブロック共重合体は、各ブロックに由来するガラス転移点または融点を有しているのが好ましく、即ち、前記ブロック共重合体の1つのブロックを構成しているモノマーからなるホモポリマーのガラス転移点または融点と略等しいガラス転移点または融点を有しているのが好ましい。例えば、A-B型ブロック共重合体の態様では、2つのガラス転移点または融点を有し、それぞれのガラス転移点または融点が、AおよびBのホモポリマーが各々有するガラス転移点または融点と略等しいのが好ましい。また、A-B-C型ブロック共重合体の態様では、3つのガラス転移点または融点を有し、それぞれのガラス転移点または融点が、A、BおよびCのホモポリマーが各々有するガラス転移点または融点と略等しいのが好ましい。

【0024】ガラス転移点(Tg)および融点(Tm)とは、ポリマーまたはその一部が、脆性物質もしくは固体からゴム様物質もしくは液体へ転移する温度をいう。例えば、示差走査熱量測定(DSC)法によって測定できる。ポリマーのガラス転移現象はIntroduction to Polymer Science and Technology: An SPE Text book (eds. H. S. Kaufman および J. J. Falcetta), (John Wiley & Sons: 1977)に記載されている。

【0025】前記ブロック共重合体が親水性基を有するブロックを少なくとも一つ有していると、例えば、毛髪用化粧品に利用した場合に、洗髪により容易に除去可能な良洗髪性の化粧品となるので好ましい。また、親水性基を有するブロックがあると、種々の形態の化粧品に配合可能となるので好ましい。親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基および両イオン性

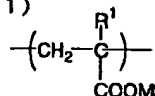
基のいずれであってもよい。アニオン性基としては、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩等；カチオン性基としては、アミノ基（四級アンモニウム基を含む）、ビリジル基およびこれらの塩等；ノニオン性基としては、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基等；および両イオン性基としては、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、ホスホベタイン基等；および分極性基としてはアミノオキサイド基等；が挙げられる。これらの親水性基は、元々親水性基を有するモノマーを重合することによって、または共重合体を製造した後、該共重合体に加水分解処理などの後処理を施すことによって、ブロック共重合体中に導入することができる。なお、本明細書において分極性基とは、明確なイオン性基ではなく、イオン性と共有結合性とを併用しつつ、電子分布に偏りがあるような基をいう。

【0026】前記ブロック共重合体は、エチレン性不飽和結合を有する化合物由来の構成単位を有する。上述した様に、該ブロック共重合体の少なくとも1つのブロックは親水性基を有するのが好ましい。親水性基を有する構成単位としては、下記一般式(1)～(5)のいずれかで表される構成単位が好ましい。

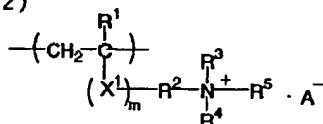
【0027】

【化3】

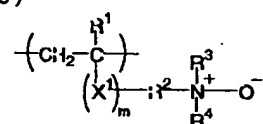
一般式 (1)



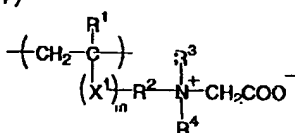
一般式 (2)



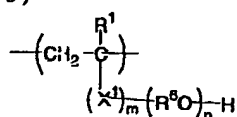
一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



【0028】式中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、R²およびR⁶はそれぞれ炭素原子数1~4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、R³、R⁴およびR⁵はそれぞれ炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7~24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、X¹は-COO⁻、-CONH⁻、-O⁻または-NH⁻を表す。A⁻はアニオンを表し、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。mは0または1を表し、nは1~50のいずれかの整数を表す。

【0029】R³、R⁴およびR⁵がそれぞれ表す炭素原子数1~24のアルキル基には、直鎖状、分岐鎖状および環状のアルキル基のいずれも含まれる。R³、R⁴およびR⁵がそれぞれ表すアリールアルキル基のアルキル基部分、およびアルキルアリール基のアルキル基部分についても同様である。

【0030】A⁻で表されるアニオンとしては、酸のアニオン性基が挙げられ、例えば、ハロゲンイオン、硫酸イオン、COO⁻等が挙げられる。Mで表されるアルカリ金属イオンとしては、Na⁺およびK⁺が挙げられる。また、Mで表されるアンモニウムイオンにはアンモニアから誘導されるNH₄⁺の他、メチルアミン、ジメチルア

ミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、ピリジン等の揮発性アミン；モノ-、ジ-もしくはトリエタノールアミン、モノ-、ジ-もしくはトリイソプロanolアミン、アミノエチルプロパノール、アミノエチルプロパンジオール、リジン等の非揮発性アミン；等のアミン類から誘導されるアルキルアンモニウムイオンも含まれる。

【0031】前記一般式(1)~(5)のいずれかで表される構成単位を含むブロックは、前記一般式(1)~(5)で表される構成単位に対応する二重結合含有化合物をモノマーとして用いて重合することによって製造できる。また、前記一般式(1)~(5)で表される構成単位に対応する化合物をモノマーとして用いない場合であっても、他のモノマーを用いて重合した後、生成したブロックを加水分解等の後処理を施すことによって製造できる。例えば、前記一般式(1)で表される構成単位からなるブロックを有するブロック共重合体は、(メタ)アクリル酸エステルを共重合モノマーとして用い、該モノマーからなるブロックを有する共重合体を合成した後、該ブロックを加水分解することによって、製造することもできる。前記ブロック共重合体は、前記一般式(1)~(5)のいずれかで表される構成単位からなるブロックを2種以上有するブロック共重合体であってもよい。

【0032】以下に、前記ブロック共重合を構成可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物例(前記一般式(1)~(5)で表される単位を形成可能な化合物例も含む)を挙げるが、本発明は以下の具体例によってなんら制限されるものではない。ノニオン性の単量体の例として、不飽和アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-n-ペンチル、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-n-ヘプチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル酸-3-メトキシブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、

アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアニ化ビニル化合物；

【0033】ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不飽和化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル化合物；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアрилマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸-n-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸-n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸-tert-ブチル、メタアクリル酸-n-ペンチル、メタアクリル酸-n-ヘキシル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸-n-ヘプチル、メタアクリル酸-n-オクチル、メタアクリル酸-2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸-2-メトキシエチル、メタアクリル酸-3-メトキシブチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ステアрил、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、メタアクリル酸のエチレンオキサイド付加物、メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-

-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸-2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸エステル；

【0034】ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(エチレングリコール/プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、N-ポリアルキレンオキシ(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリルアミドと炭素数2~4のアルキレンオキシドとから誘導されるモノマー；N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ビニルピロリドン、N-(メタ)アクリロイルモルフォリン、アクリルアミド等の親水性ノニオン性モノマー；などが挙げられる。

【0035】アニオン性の単量体の例として、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸化合物；不飽和多塩基酸無水物(例えば無水コハク酸、無水フタル酸等)と、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等)とのハーフエステル化合物；スチレンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基を有する化合物；アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート等のリン酸基を有する化合物；等が挙げられる。これらのアニオン性不飽和単量体は、酸のままもしくはは部分中和または完全中和して使用することができ、または酸のまま共重合に供してから部分中和または完全中和することもできる。中和に使用する塩基物としては例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノ、ジ、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアミン化合物がある。

【0036】カチオン性単量体の例として、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等を、カチオン化剤(例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化

メチル等のハロゲン化アルキル類、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸類、N-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド等の第3級アミン鉍酸塩のエピクロヒドリン付加物、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の無機塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸等)でカチオン化したカチオン性単量体が挙げられる。

【0037】両イオン性単量体の具体例としては、前述のカチオン性単量体前駆体の具体例に、ハロ酢酸ナトリウムもしくはカリウム等の変性化剤を作用させることによって得られる化合物が挙げられる。また、分極性単量体の具体例としては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等のアミノオキシド化物；等が挙げられる。これらの単量体は単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせて用いられる。

【0038】これらの中でも、工業的に入手しやすい点で、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不飽和化合物を用いるのが好ましい。

【0039】前記ブロック共重合体の好ましい態様として、エチレン性不飽和カルボン酸単位からなるブロックと、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位からなるブロックとを各々少なくとも1種含むブロック共重合体が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、高T_gを有し且つ親水性を示すモノマー由来の単位が好ましく、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸由来の単位が好ましい。一方、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位としては、低T_gで且つ疎水性を示すモノマー由来の単位が好ましく、例えば、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル由来の単位が好ましい。ポリマーを構成するエチレン性不飽和カルボン酸ブロックとエチレン性不飽和カルボン酸エステルブロックとの組成比は、前者が10~90重量%、後者が90~10重量%であるのが好ましく、より好ましくは前者が15~80重量%、後者が80~15重量%であり、さらに好ましくは前者が20~50重量%、後者が80~50重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸ブロックの割合が10重量%より少ないと、ブロック共重合体が水に

対して不溶性になる傾向があり、エチレン性不飽和カルボン酸エステルブロックの割合が10重量%より少ないと皮膜形成性が悪くなる傾向があり、樹脂のゴム弾性が著しく低下する。なお、本明細書において「化合物由来の構成単位」とは、該化合物をモノマーとして重合を行った結果形成された構成単位のみならず、前述した様に、加水分解等の後処理を施した結果生成した、構造上該化合物に由来する構成単位も含まれる。

【0040】前記ブロック共重合体は、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体のいずれの態様であってもよい。例えば、前記ブロック共重合体がハードブロックA(高T_gのブロック)とソフトブロックB(低T_gのブロック)とを有する場合、A-B型のジブロック共重合体、A-B-A型のトリブロック共重合体、B-A-B型のトリブロック共重合体、(A-B)_n型のマルチブロック共重合体等が挙げられる。これらの中でも、樹脂にゴム弾性を付与するにはA-B-A型のトリブロック共重合体、(A-B)_n型のマルチブロック共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。

【0041】前記ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体または分岐状(星状)ブロック共重合体であり、これらの混合物であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、必要特性に応じて使い分けられよい。

【0042】前記ブロック共重合体は、水および/またはアルコールに分散可能もしくは溶解可能であるのが好ましい。前記ブロック共重合体の水溶性(もしくはアルコール可溶性)は、該ブロック共重合体1重量部と脱イオン水および/またはエタノール混合溶液99重量部とを60℃、2時間加熱攪拌し、冷却後1日室温に放置した後、水溶液が沈殿を形成することなく均一であり、655nmにおける透過率が70%以上であることにより確認できる。また、「分散可能」とは、水および/またはアルコール中に前記共重合体の微粒子が沈殿せずに分散し、乳濁液状もしくはラテックス状になることを意味する。

【0043】前記ブロック共重合体は、50MPa以上のヤング率を有し、且つ150%以上の伸び率を有する被膜を形成可能であるのが好ましく、100MPa以上のヤング率を有し、且つ200%以上の伸び率を有する被膜を形成可能であるのがより好ましい。ヤング率および伸び率は、JIS K7161に基づくフィルム引張試験により測定できる。前記ブロック共重合体が前記範囲のヤング率および伸び率の皮膜を形成可能であると、本発明の化粧品用樹脂組成物を毛髪用化粧品に利用した場合に、セツ力(粘着力)が良好であるとともに、手触りに優れた毛髪用化粧品となるので好ましい。

【0044】前記ブロック共重合体を製造する方法については、特に制限されないが、制御重合を利用して製造

するのが好ましい。前記制御重合としては、リビングアニオン重合や連鎖移動剤を用いるラジカル重合、近年開発されたリビングラジカル重合が挙げられるが、中でも、制御ラジカル重合の一種であるリビングラジカル重合を利用すると、製造されるブロック共重合体の分子量および構造を容易に制御できるので好ましい。

【0045】リビングラジカル重合とは、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合をいう。リビング重合とは狭義には、末端が常に活性を持ち続ける重合のことをいうが、一般的には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる意味で用いられ、本明細書でも後者の意味で用いる。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポリリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943) やニトロキンド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などが挙げられる。本発明においてはいずれの方法により前記ブロック共重合体を製造してもよいが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合を利用するのが好ましい。

【0046】原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素から選ばれる金属を中心金属とする金属錯体を触媒として用いることができる。例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614; Macromolecules, 1995, 28, 7901; Science, 1996, 272, 866; あるいはSawamotoら、Macromolecules, 1995, 28, 1721; に原子移動ラジカル重合法の例が記載されていて、本発明にも好ましく用いられる。これらの方法によれば、一般的には非常に重合速度が速く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合系であるにもかかわらず、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ 程度の重合体が得られる。また、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0047】原子移動ラジカル重合法において、一官能性、二官能性もしくは多官能性の有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いることができる。これらは目的に応じて使い分けられよいが、ジブロック共重合体を製造する場合は、開始剤として一官能性化合物を使用するのが好ましく、トリブロッ

ク共重合体を製造する場合は、二官能性化合物を使用するのが好ましく、さらに、分岐状ブロック共重合体を製造する場合は、多官能性化合物を使用するのが好ましい。

【0048】開始剤として使用可能な一官能性化合物としては、例えば、以下の式で表される化合物が挙げられる。 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)-CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ 、 $R^{11}-C(H)(X)-COOR^{12}$ 、 $R^{11}-C(CH_3)(X)-COOR^{12}$ 、 $R^{11}-C(H)(X)-CO-R^{12}$ 、 $R^{11}-C(CH_3)(X)-CO-R^{12}$ 、 $R^{11}-C_6H_4-SO_2X$ 、式中、 C_6H_4 はフェニレン基(オルト置換、メタ置換、パラ置換のいずれでもよい)を表す。 R^{11} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基を表す。 X は塩素、臭素またはヨウ素を表す。 R^{12} は炭素数1~20の一価の有機基を表す。

【0049】開始剤として使用可能な二官能性化合物としては、例えば、以下の式で表される化合物が挙げられる。 $X-CH_2-C_6H_4-CH_2-X$ 、 $X-CH(C_6H_5)-C_6H_4-CH(CH_3)-X$ 、 $X-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-X$ 、 $X-CH(COOR^{13})-(CH_2)_n-CH(COOR^{13})-X$ 、 $X-C(CH_3)(COOR^{13})-(CH_2)_n-C(CH_3)(COOR^{13})-X$ 、 $X-CH(COR^{13})-(CH_2)_n-CH(COR^{13})-X$ 、 $X-C(CH_3)(COR^{13})-(CH_2)_n-C(CH_3)(COR^{13})-X$ 、 $X-CH_2-CO-CH_2-X$ 、 $X-CH(CH_3)-CO-CH(CH_3)-X$ 、 $X-C(CH_3)_2-CO-C(CH_3)_2-X$ 、 $X-CH(C_6H_5)-CO-CH(C_6H_5)-X$ 、 $X-CH_2-COO-(CH_2)_n-OCO-CH_2-X$ 、 $X-CH(CH_3)-COO-(CH_2)_n-OCO-CH(CH_3)-X$ 、 $X-C(CH_3)_2-COO-(CH_2)_n-OCO-C(CH_3)_2-X$ 、 $X-CH_2-CO-CO-CH_2-X$ 、 $X-CH(CH_3)-CO-CO-CH(CH_3)-X$ 、 $X-C(CH_3)_2-CO-CO-C(CH_3)_2-X$ 、 $X-CH_2-COO-C_6H_4-OCO-CH_2-X$ 、 $X-CH(CH_3)-COO-C_6H_4-OCO-CH(CH_3)-X$ 、 $X-C(CH_3)_2-COO-C_6H_4-OCO-C(CH_3)_2-X$ 、 $X-SO_2-C_6H_4-SO_2-X$ 式中、 R^{13} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20アリール基または炭素数7~20のアラルキル基を表し、1分子中に2以上の R^{13} が存在するとき、2以上の R^{13} は同一であっても異なってもよい。 C_6H_4 はフェニレン基(オルト置換、メタ置換、パラ置換のいずれでもよい)を表す。 C_6H_5 はフェニル基を表す。 n は0~20の整数を表す。 X は塩素、臭素またはヨウ素を表す。

【0050】開始剤として使用可能な多官能性化合物としては、例えば、以下の式で表される化合物が挙げられ

る。 $C_6H_3-(CH_2-X)_3$ 、 $C_6H_3-(CH(C_6H_5)-X)_3$ 、 $C_6H_3-(C(CH_3)_2-X)_3$ 、 $C_6H_3-(OCO-CH_2-X)_3$ 、 $C_6H_3-(OCO-CH(CH_3)-X)_3$ 、 $C_6H_3-(OCO-C(CH_3)_2-X)_3$ 、 $C_6H_3-(SO_2-X)_3$ 式中、 C_6H_3 は三置換フェニル基(置換基の位置は1位～6位のいずれでもよい)を表す。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。

【0051】また、重合を開始する以外の官能基を有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合体が得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基などがあげられる。

【0052】これらの開始剤として使用可能な有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基もしくはフェニル基などと結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合を開始する化合物である。使用する開始剤の量は、必要とするブロック共重合体の分子量に合わせて、単量体との比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、ブロック共重合体の分子量を制御できる。

【0053】前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属触媒としては、特に制限はないが、好ましいものとして、1価および0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケル錯体が挙げられる。これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体を用いるのが好ましい。前記金属触媒として錯体を用いる場合、あらかじめ合成した錯体を重合系内に添加してもよいし、もしくは金属塩と該金属に配位結合して錯体を形成する配位子とを各々重合系内に添加して、系内で錯体を生成させてもよい。中でも、金属触媒としてハロゲン化銅および銅に配位結合可能なアミン化合物を用い、それぞれを重合系内に添加するのが好ましい。

【0054】前記原子移動ラジカル重合の触媒として使用可能な1価の銅化合物としては、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などが挙げられる。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジルおよびその誘導体、1, 10-フェナントリンおよびその誘導体、テトラメチルエチレントリアミン(TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加することができる。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好ましい。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加してもよい。さらに、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリ

フェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、および2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も触媒として好ましい。使用する触媒、配位子および活性化剤の量は、特に制限されないが、使用する開始剤、単量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から適宜決定すればよい。

【0055】前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒(塊状重合)または各種の溶媒中に行うことができる。用いる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒; ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒; 塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒; アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒; メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどのアルコール系溶媒; アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒; 酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒; エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒; その他、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、水などが挙げられる。これらは、単独または2種以上を混合して用いることができる。前述したように、無溶媒で実施する場合は塊状重合となる。一方、溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする撹拌効率(すなわち、反応速度)の関係から適宜決定すればよい。

【0056】また、前記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、50～150℃の範囲で行うのが好ましい。

【0057】前記重合により、ブロック共重合体を製造するには、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などがあげられる。これらの方法は目的に応じて使い分けられ、製造工程の簡便性の点から、単量体の逐次添加または高分子開始剤による方法が好ましい。

【0058】前記ブロック重合体を製造する方法としては特に限定されないが、ハロゲン化銅を触媒とし、アミン配位子を用いた単量体の逐次添加による制御ラジカル重合により製造すると、製造されるブロック重合体の分子量制御が容易になるので好ましい。特に、反応溶媒としてはジメチルホルムアミドを用いると、前記触媒に対するキレート効果から、反応速度が向上するのでより好ましい。

【0059】重合により得られたブロック共重合体を、そのまま、本発明の化粧料用樹脂組成物に用いても、もしくは加水分解等の後処理を施した後に用いてもよい。後処理による変性率をコントロールすることにより、得られるブロック共重合体の水溶性、被膜形成能等の諸特性を、用途に応じた所望の範囲とすることができる。後

処理としては、加水分解処理、四級化処理、アミノオキシド化処理等が挙げられる。例えば、加水分解処理によって、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等からなるブロックから、親水性基であるカルボン酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸等由来のブロック

(例えば、前記一般式(1)で表される構成単位を有するブロック)を形成することができる。エステルの加水分解処理は、塩酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒または水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒を用いて行うことができる。加水分解率は触媒量および反応時間により制御可能である。加水分解後、生成したカルボン酸を部分的にまたは完全に中和してから使用することもできる。中和には、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物；アンモニア水、モノ、ジ、トリエタノールアミン、トリメチルアミンなどのアミン化合物；などの塩基が用いられる。

【0060】アミノ基を有する(メタ)アクリレート等からなるブロックを、四級化処理することによって、カチオン性基である第四アンモニウム基を有するブロック(例えば、前記一般式(2)で表されるブロック)を形成することができる。四級化処理は、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル類；ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸類、N-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド等の第3級アミン塩酸塩のエピクロロヒドリン付加物；塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の無機塩；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸；等のカチオン化剤を用いて行うことができる。また、アミノ基を有する(メタ)アクリレート等からなるブロックを、アミノオキシド化処理することによって、分極性基であるアミノオキシド基を有するブロック(たとえば、前記一般式(3)で表されるブロック)を形成することができる。アミノオキシド化処理は、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、過酢酸、メタクロロ過安息香酸、ベンゾイルパーオキシド、トールチルハイドロパーオキシド等の過酸化物またはオゾン等の酸化剤を用いて行うことができる。

【0061】本発明の化粧料用樹脂組成物は、種々の目的の化粧料に用いることができる。中でも、毛髪化粧料、皮膚化粧料、爪化粧料に用いるのが好ましい。前記ブロック共重合体は、ハード/ソフトのバランスおよび親水性/疎水性のバランスを考慮して、各ブロックの組成等を決定することにより、各種化粧料に要求される諸特性を示す樹脂とすることができる。例えば、親水性セグメント、高強度セグメントおよび高弾性セグメントから構成された前記ブロック共重合体を含有する化粧料では、セツ性と共に、吸湿時のべたつきおよび乾燥時のごわつきなどがなく、しかも水洗により容易に除去可能な良洗髪性の毛髪化粧料となる。また、同様に、前記ブロック共重合体を構成しているセグメントの組成

および各セグメント内の組成を適宜設定することにより、皮膚に対して容易かつ均一にひろがり、皮膚に快く感じられ、しかも医薬活性剤等を高浸透性で皮膚を介して浸透させることが可能な皮膚化粧料とすることができる。さらに、同様に、前記ブロック共重合体を構成しているセグメントの組成および各セグメント内の組成を適宜設定することにより、爪に対して容易かつ均一にひろがり、容易に皮膜を形成し、且つその保持性が高い爪化粧料とすることができる。

【0062】以下、各々の化粧料について、詳細に説明する。

(毛髪化粧料)本発明の化粧料用樹脂組成物は、シャンプー、リンス、トリートメント、セツ剤、パーマメントウエーブ液等、種々の目的の毛髪化粧料に用いることができる。また、液体、クリーム、エマルジョン、ゲル、ムース等、いかなる形態の毛髪化粧料にも用いることができる。例えば、前記ブロック共重合体を、公知のシャンプー、リンス、トリートメント、セツ剤、パーマメントウエーブ液などの毛髪化粧料中に、公知の樹脂の代わりに添加することができる。この時、従来使用されている公知の樹脂と併用してもよい。毛髪化粧料における前記ブロック共重合体の含有量の好ましい範囲は、毛髪化粧料の形態および目的、ならびに併用する他の材料の種類および量によって異なるが、前記ブロック共重合体は、毛髪化粧料において0.01~10重量%含有されるのが好ましい。

【0063】以下、本発明を毛髪化粧料に適用した実施形態について詳細に説明する。

(1)セツ剤

本明細書において「セツ剤」の語は、毛髪をセツする目的で使用される毛髪化粧料を全て含む広い概念として用いる。エアゾールヘアスプレー、ポンプ式ヘアスプレー、フォーム状ヘアスプレー、ヘアミスト、セツローション、ヘアクリーム、ヘアオイル等いずれの形態のものも含まれる。セツ剤は、通常、水および/またはエタノール、イソプロパノールなどのアルコール類を溶媒として、セツ能を有する樹脂を溶解および/または分散等することによって調製されるが、本発明では、セツ能を有する樹脂として、前記ブロック共重合体を単独で、または慣用のカチオン性、アニオン性、ノニオン性もしくは両性の公知のセツ用ポリマーとともに使用することができる。

【0064】併用可能な公知のセツ用ポリマーとしては、カチオン性ポリマーとして、例えば、ヒドロキシセルロースとグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドとのエーテル(商品名：レオガードG(ライオン社製))、商品名：ポリマーJR-30M-125および同一400(ユニオンカーバイド社製))、ビニルピロリドン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の四級化物(商品名：GAFQUAT 734および7

55 (GAF社製))、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体 (商品名: MERQUAT100 (メルク社製))、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドアクリロアミド共重合体 (商品名: MERQUAT

550 (メルク社製)) などが挙げられる。アニオン性ポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸とメタクリル酸アルキルとの共重合体 (商品名: ダイアホルド (三菱化学社製)、商品名: プラスサイズ (互応化学社製))、マレイン酸モノアルキルエステルとメチルビニルエーテル共重合体 (商品名: GANTREZ (ISP社製)) などが挙げられる。ノニオン性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルピロリドン重合体 (商品名: PVP (ISP社製)) ビニルピロリドンと酢酸ビニル共重合体 (商品名: LUVISKOL (BASF社製)) などが挙げられる。両性ポリマーでは、例えば、メタクリル酸エステル共重合体 (商品名: ユカフォーマーAM-75W (三菱化学社製)) などが挙げられる。

【0065】泡沫状態で噴出可能なセット用の毛髪用化粧料 (ムース) の態様では、その組成を、前記ブロック共重合体が0.01~10重量%、公知のセット用ポリマーが0~15重量%、ノニオン性界面活性剤が0.1~5重量%、液化ガスが3~25重量%および水を主体とする水溶性溶媒が60重量%~残余とするのが好ましい。但し、水は毛髪用化粧料中、60重量%以上含有される様に調製するのが好ましい。ジェル の態様では、その組成を、前記ブロック共重合体が0.01~10重量%、公知のセット用ポリマーが0~15重量%、ジェルベースが0.1~3重量%、水が72重量%~残余とするのが好ましい。ヘアスプレーの態様では、その組成を、前記ブロック共重合体が0.01~10重量%、公知のセット用ポリマーが0~15重量%、溶剤が30~80重量%、噴射剤が10~70重量%とするのが好ましい。

【0066】ムースに使用可能なノニオン性界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、脂肪酸アルカノールアミドなどが挙げられる。また、スプレーまたはムースに使用可能な噴射剤としては、液化石油ガス、ジメチルエーテル、ハロゲン化炭化水素などの液化ガスおよび空気、二酸化炭素ガス、窒素ガスなどの圧縮ガスなどがある。

【0067】(2) コンディショニング機能付与剤
本明細書において、「コンディショニング機能付与剤」の語は、毛髪のコンドিশョンを整える目的に使用される毛髪用化粧料を全て含む広い概念として用いる。シャンプー、リンス、パーマネント液などのいずれの形態も

含まれる。これらの毛髪用化粧料には、シャンプー、リンス、パーマネントなどの水および/またはエタノール、イソプロパノールなどのアルコール類を溶媒とする毛髪用化粧料、およびヘアトリートメントなどの、水および/またはエタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、またはアルコール類および/または沸点50℃~300℃である炭化水素類を溶媒とする毛髪用化粧料が含まれる。前述のセット剤と同様、本発明では、コンディショニング能を有する樹脂として、前記ブロック共重合体を単独で、または慣用のカチオン性、アニオン性、ノニオン性もしくは両性のコンディショニング用ポリマーとともに使用することができる。

【0068】シャンプーの態様では、公知のアニオン性、両性またはノニオン性の界面活性剤基材に、前記ブロック共重合体を添加して調製する。前記アニオン性界面活性剤基材としては、N-ココノイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム、N-ミリストイル-N-メチル-β-アラニンナトリウムなどのN-脂肪酸アシル-N-メチル-β-アラニン塩など；前記両性界面活性剤基材としては、ココアシドプロピルベタイン、ジメチルラウリルベタイン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ラウリルベタイン、シクロヘキシルラウリルアミノオキシド、ジメチルラウリルアミノオキシド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ラウリルアミノオキシドなど；前記ノニオン性界面活性剤基材としては、ステアリン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなど；が挙げられる。

【0069】リンスの態様では、公知のカチオン性界面活性剤に、前記ブロック共重合体を添加して調製する。前記カチオン性界面活性剤基材としては、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなどが挙げられる。パーマネント液の態様では、公知の臭素酸塩類、過ホウ素酸類などの酸化剤、およびチオグリコール酸およびその塩、システインなどの還元剤に、前記ブロック共重合体を添加して調製する。

【0070】ヘアトリートメントの態様では、公知のカチオン性界面活性剤基材、および/またはカチオン性ポリペプチド、カチオン性セルロース、カチオン性ポリシロキサンなどのカチオン化ポリマーと併用または代換して、前記ブロック共重合体を添加して調製する。前記カチオン性界面活性剤基材としては、例えばリンス用に使用できるとして例示したものが、ヘアトリートメントにも使用できる。

【0071】セット剤およびコンディショニング機能付与剤のいずれの態様の毛髪用化粧料にも、前述した各種成分の他に、必要に応じて、本発明の効果を影響のない範囲で、他の任意成分を配合することができる。任意成分としては、例えば、流動パラフィン、ワセリン、固形

パラフィン、スクワラン、オレフィンオリゴマーなどの炭化水素類；エタノール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコールなどの直鎖アルコール；モノステアリルグリセリンエーテル、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルデカノールなどの分枝アルコールなどのアルコール類；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン（ベヘニル）酸、オレイン酸、1, 2-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、ラノリン脂肪酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、γ-リノレン酸、エイコサペンタエン酸などの高級脂肪酸類およびその誘導体；

【0072】カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、グリチルリチン酸などの植物系高分子；キサンタンガム、デキストラン、アルランなどの微生物系高分子；コラーゲン、ゼラチンなどの動物系高分子などの天然水溶性高分子；メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、結晶セルロース、セルロース末などのセルロース系高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステルなどのアルギン酸系高分子などの半合成水溶性高分子；

【0073】ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー（カーボボール）などのビニル系高分子；ポリエチレングリコール20, 000, 4, 000, 000, 600, 000などのポリオキシエチレン系高分子；ポリエチレンイミンなどの合成水溶性高分子；ベントナイト、ケイ酸AlMg（ビーガム）、ラボナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸などの無機の水溶性高分子；揮発性シリコン油、シリコン樹脂、シリコンガム、アルキル変性シリコンなどのシリコン類；N-ラウリル-1-グルタミン酸モノナトリウム、N-ヤシ油脂肪酸-1-グルタミン酸モノトリエタノールアミン、N-ミリスチル酸アシル-1-グルタミン酸モノナトリウム、N-混合脂肪酸アシル-1-グルタミン酸モノナトリウムなどのN-脂肪酸アシル-1-グルタミン酸塩；

【0074】ラウリン酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウムなどのN-脂肪酸-N-メチルタウリン塩；ラウロイルサルコシンナトリウム、ココイルサルコシンナトリウムなどのN-脂肪酸サルコシン縮合物の塩；アシルサルコシンナトリウム、アシルグルタミン酸塩、アシル-β-アラニンナトリウ

ム、アシルタウレート、ラウリル硫酸塩、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などの界面活性剤；

【0075】1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸四ナトリウム塩、エデト酸二ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、エデト酸四ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸などの金属イオン封鎖剤；3-（4'-メチルベンジリデン）-d, 1-カンファー、3-ベンジリデン-d, 1-カンファー、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチルエステル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2, 2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニルベンゾイルメタン、5-（3, 3-ジメチル-2-ノルボルニリデン）-3-ペンタン-2-オン、安息香酸系、アントラニル酸系、サリチル酸系、桂皮酸系、ベンゾフェノン系などの各種紫外線吸収剤；

【0076】グリセリルモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどの乳化剤；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、グリセリン、1, 3-ブチレングリコール、マルチトール、ソルビトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-1, 2-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、d 1-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲンなどの保湿剤；ヒノキチオール、ヘキサクロロフェン、ベンザルコニウムクロリド、トリクロロカルバニリドおよびピチオノールなどの抗菌剤；塩化カルプロニウムなどの血管拡張剤；メントール類などの清涼感付与剤；ニコチン酸ベンジルなどの刺激感付与剤；ビタミンA、B、C、D、Eなどのビタミン類；グルコン酸クロルヘキシジン、イソプロピルメチルフェノール、パラオキシ安息香酸エステルなどの殺菌防腐剤；

【0077】タンパク加水分解物、アミノ酸、植物抽出エキス、EDTA-Naなどのキレート化剤；コハク酸、コハク酸ナトリウム、トリエタノールアミンなどのpH調整剤；増泡剤；発泡剤；泡安定剤；エアゾール製品の場合は液化石油ガス、ジメチルエーテルなどの噴射剤；金属イオン捕獲剤；防黴剤；殺菌剤；乳濁剤；コンディショニング剤；増粘剤；酸化防止剤；可溶化剤；ロジン；ハイドロトロブ；養毛剤；生薬；色素；香料；などが挙げられる。

【0078】（皮膚用および爪用化粧品）皮膚用および

爪用化粧料の形態としては、特に限定されるものではないが、皮膚用化粧料としては、クリーム、乳液などの基礎化粧料や、ファンデーション、白粉、ほほ紅、アイシャドウ、口紅などのメーキャップ化粧料が挙げられる。また爪用化粧料としては、ネイルカラー、ネイルケア用クリーム、ネイルエナメル、ネイルエナメル・ベースコート、ネイルエナメル・オーバーコートなどが挙げられる。

【0079】皮膚用および爪用の化粧料の形態では、前記ブロック共重合体を化粧料中に1〜30重量%含有するのが好ましい。前記皮膚用および爪用の化粧料は、前記ブロック共重合体を含む配合成分を、水、エタノールなどのアルコール系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、流動パラフィン、ワセリンなどの炭化水素類等に溶解、乳化または分散することによって製造することができる。

【0080】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【例1】(アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸 α -ブチル系ブロック共重合体の製造)

反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅(I)を165mg入れて、80℃に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気下で維持したまま、250rpmで攪拌しながら、ジメチル2,6-ジプロモヘプタンジオエート 692mg、アクリル酸2-エチルヘキシル 184g、ペンタメチルジエチレントリアミン 398mgおよびジメチルホルムアミド 88gの混合液を反応容器内に加えた。3時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し、反応を停止させた。テトラヒドロフランと水との混合溶液を加え、ポリマー層と触媒層に層分離させて、臭化銅を除去後、ポリマー層を大量のメタノール中に滴下し、重合体を再沈させ、溶媒を濾過により除いた。アクリル酸2-エチルヘキシルの転化率は50%であった。得られたポリマー(以下、「ポリアクリル酸2-エチルヘキシル高分子開始剤」という場合がある)は、重量平均分子量(Mw)が33,000、数平均分子量(Mn)が24,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.38であった。

【0081】別の反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅(I)を28.6mg、臭化銅(II)を9.33mg入れて、80℃に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気下で維持したまま、250rpmで攪拌しながら、得られたポリアクリル酸2-エチルヘキシル高分子開始剤 48g、アクリル酸 α -ブチル 128g、ペンタメチルジエチレントリアミン 79.7mgおよびジメチルホルムアミド 53gの混合液を加えた。2時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し、反応を停止させた。テトラヒドロフランと水と

の混合溶液を加え、ポリマー層と触媒層に層分離させて、ポリマー層をクイ酸アルミニウム(協和化学社製、「キョーワード 700SN」)を充填したカラムに通して、臭化銅を完全に除去後、大量のメタノール中に滴下し、重合体を再沈させ、溶媒を濾過により除いた。得られた共重合体の重量平均分子量(Mw)は56,000、数平均分子量(Mn)は39,800、分子量分布(Mw/Mn)は1.41であった。Mn値より算出した共重合体中のアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸 α -ブチルの重量分率は、それぞれ60重量%と40重量%であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ により、共重合体中のアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸 α -ブチルの重量分率を確認した。得られたブロック共重合体は、ポリ(α -BA)/ポリ(2EHA)/ポリ(α -BA)の構成のトリブロック共重合体であった。

【0082】例1で得られたアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸 α -ブチルとのトリブロック共重合体の21gを、1,4-ジオキサン 480mLに溶解させた。6mol/Lの塩酸を33mL加えた後、120℃のオイルバスにて6時間加熱環流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを大量の水にて洗浄した後、減圧乾燥して、ブロック共重合体P-1を得た。ブロック共重合体P-1の加水分解率を、0.1mol/Lの水酸化カリウム水溶液を用いた酸化滴定により確認したところ、加水分解率は61%であった。また、以下に示した方法で測定したガラス転位温度(Tg)は、アクリル酸2-エチルヘキシルブロックに由来する-50℃と、アクリル酸 α -ブチルブロックに由来する43℃と、アクリル酸に由来する107℃であった。これらのガラス転移点は各々のホモポリマーの値とほぼ一致していた。

【0083】【例2】(アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸 α -ブチル系ブロック共重合体の製造)

例1と同様にしてポリアクリル酸2-エチルヘキシル高分子開始剤を製造した。但し、用いた臭化銅(I)の量を173mg、ジメチル2,6-ジプロモヘプタンジオエートの量を697mg、アクリル酸2-エチルヘキシル184g、ペンタメチルジエチレントリアミンの量を419mgに各々代え、攪拌時間も2時間に代えた。アクリル酸2-エチルヘキシルの転化率は50%であった。得られたポリアクリル酸2-エチルヘキシル高分子開始剤の重量平均分子量(Mw)は23,300、数平均分子量(Mn)は16,400、分子量分布(Mw/Mn)は1.41であった。

【0084】反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅(I) 717mgおよび臭化銅(II) 58.3mgを加え、80℃に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気下で維持したまま、250rpmで攪拌しながら、得られたポリアクリル酸2-エチ

ルヘキシル高分子開始剤 30g、アクリル酸 α -ブチル 151g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1gおよびジメチルホルムアミド 66gの混合液を加えた。3時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し反応を停止させた。その後は、例1と同一の操作で共重合体を得た。この共重合体の重量平均分子量(Mw)は45,000、数平均分子量(Mn)は25,400、分子量分布(Mw/Mn)は1.77であった。Mn値より算出した共重合体中のアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸 α -ブチルの重量分率は、それぞれ47重量%と53重量%であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ により、共重合体中のアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸 α -ブチルの重量分率を確認した。得られた共重合体は、トリブロック共重合体であった。

【0085】例2で得られたアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸 α -ブチルとのトリブロック共重合体の18gを、1,4-ジオキサン 500mLに溶解させた。6mol/Lの塩酸を36mL加えた後、120℃のオイルバスにて20時間加熱環流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを大量の水にて洗浄した後、減圧乾燥して、ブロック共重合体P-2を得た。ブロック共重合体P-2の加水分解率を、0.1mol/Lの水酸化カリウム水溶液を用いた酸化滴定により確認したところ、加水分解率は50%であった。また、以下に示した方法で測定したガラス転位温度(Tg)は、アクリル酸2-エチルヘキシルブロックに由来する-50℃と、アクリル酸 α -ブチルブロックに由来する43℃と、アクリル酸に由来する107℃であった。これらのガラス転移点は各々のホモポリマーの値とほぼ一致していた。

【0086】別途、例2で得られたアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸 α -ブチルとのトリブロックポリマーの17gを、1,4-ジオキサン 450mLに溶解させた。6mol/Lの塩酸を6mL加えた後、120℃のオイルバスにて20時間加熱環流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを大量の水にて洗浄した後、減圧乾燥して、ブロック共重合体P-3を得た。ブロック共重合体P-3の加水分解率を、0.1mol/Lの水酸化カリウム水溶液を用いた酸化滴定により確認したところ、加水分解率は26%であった。また、以下に示した方法で測定したガラス転位温度(Tg)は、アクリル酸2-エチルヘキシルブロックに由来する-50℃と、アクリル酸 α -ブチルブロックに由来する43℃と、アクリル酸に由来する107℃であった。これらのガラス転移点は各々のホモポリマーの値とほぼ一致していた。

【0087】分子量および分子量分布は、テトラヒドロフランを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを使用

したGPC測定を行い、ポリスチレン換算で求めた。また、ガラス転位温度は、JIS K7121に従い、DSC(示差走査熱量測定)を用い、20℃/分の昇温速度で測定した。以下、同様である。

【0088】[例3](ランダム共重合体の製造)

5つ口フラスコに反応容器に還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素置換ガラス管および攪拌装置を取付けた後、アクリル酸2-エチルヘキシル 60重量部、アクリル酸 40重量部およびエチルアルコール 100重量部を入れ、 α , α' -アゾビスイソバレロニトリル 1.0重量部を加え、窒素置換下80℃で還流加熱して10時間重合を行った。得られた共重合体を、20%KOH水溶液で25%中和した。得られた共重合体のガラス転移点は-6℃であった。このランダム共重合体をP-4とした。

【0089】これら、例1、2および3で得られた共重合体の組成は、重量比で、ブロック共重合体P-1がEHA/TBA/AA=60/16/24、ブロック共重合体P-2がEHA/TBA/AA=47.2/26.3/26.5、ブロック共重合体P-3がEHA/TBA/AA=47.2/39.3/13.5、ランダム共重合体P-4がEHA/AA=60/40であった。なお、EHAはアクリル酸2-エチルヘキシル、TBAはアクリル酸 α -ブチル、AAはアクリル酸を示す。さらに、アニオン系ランダム共重合体の市販樹脂(マレイン酸モノアルキルエステルとメチルビニルエーテル共重合体(商品名: GANTREZ A-425(ISP社))をP-5として用いた。

【0090】P-1~5からなるフィルムのフィルム物性(ヤング率および伸び率)について、それぞれ以下の方法で測定した。試験片として、各々の樹脂からなる厚み $90 \pm 15 \mu\text{m}$ 、幅10mm、長さ20mmの短冊状フィルムを用いた。フィルムは1週間自然乾燥させたものをを用いた。このフィルムを引張速度20mm/minで、JIS K7161に基づいて引張試験を行い、ヤング率と破断点伸びを測定した。結果を表1に示す。

【0091】P-1~5を、20%水酸化カリウムにて各々中和した後、水およびエタノールの混合溶液に3重量%の濃度で混合し、ポンプ式ヘアスプレー組成物を各々調製した。得られたヘアスプレー組成物の各々を毛髪に適用し、毛髪に対するセット力、セット保持性、べたつき、フレーキング性、手触り、洗髪性を以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

【セット保持力(整髪力)】長さ23cmの毛髪束2.0gを、3%ポリマー溶液に浸漬後、引き出して、軽く絞り、直径1cmのロッドに巻き付け乾燥させた。その後、ロッドから取り出して、カールしたものを得た(長さ L_0)。この毛束を予め温度20℃および相対湿度90%で、3時間かけて調湿した恒温恒湿機内に、3時間垂直に吊るした後、毛束の長さ(L_2)を測り、下記式

から保持率(%)を算出し、以下の基準で評価した。

$$\text{カール保持率}(\%) = \{(23 - L_2) / (23 - L_0)\} \times 100$$

◎ : カール保持率が85%以上100%であった。

○ : カール保持率が60%以上85%未満であった。

△ : カール保持率が30%以上60%未満であった。

× : カール保持率が0%以上30%未満であった。

【0092】〔洗髪性〕上記セット保持力と同様に操作し、得られたカールした毛髪を温度23℃および相対湿度60%の恒温恒湿の条件に放置した後、温度40℃のアニオン系界面活性剤(ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム)10%水溶液中に1時間浸し、40℃温水で濯ぎ、乾燥後、毛束に樹脂が残存しているか否かを目視および感触により、以下の基準で評価した。

○ : 視覚的にも触覚的にも樹脂の残存は全く確認できなかった。

△ : 視覚的に若干の残存が確認できた。

× : 視覚的に残存が確認できた。

【0093】〔毛髪のベタツキ感評価〕長さ15cmの毛髪束10gに、約2gの各試料を塗布して、塗布後室温に放置した。30分間放置後、ベタツキ感を10名から構成されるパネルによって、下記基準にて官能評価した。

◎ : 10名全員がベタツキ感を認めなかった。

○ : 10名中1~2名がベタツキ感を認めた。

△ : 10名中3~6名がベタツキ感を認めた。

× : 10名中7名以上がベタツキ感を認めた。

【0094】〔毛髪の手触り感評価〕長さ15cmの毛髪束10gに、約2gの各試料を塗布して、塗布後室温に放置した。30分間経過後、指通り感を10名から構成されるパネルによって、下記基準にて官能評価した。

◎ : 10名全員が手触りの良好性を認めた。

○ : 10名中8名以上が手触りの良好性を認めた。

△ : 10名中4~7名だけが手触りの良好性を認めた。

× : 10名中1~3名だけが手触りの良好性を認めた。

【0095】〔セット力試験(毛束曲げ強度)〕長さ15cmの毛髪束に、0.7gの各試料を塗布し、直ちに2cm幅に整えて乾燥し、温度23℃および相対湿度60%の恒温恒湿器に1時間放置した。その後、65mm間隔の支持台上に置いて中央を一定の速度で曲げた時の最大荷重を測定し、以下の基準で評価した。

○ : 最大荷重200g以上で、樹脂の違和感もなく、しなやかさは良好であった。

△ : 最大荷重100g以上200g未満で、しなやかさはあるが樹脂の違和感が残った。

× : 最大荷重100g以下で、樹脂の違和感があり、しなやかさは不良であった。

【0096】〔セット保持力試験(毛束曲げ試験)〕上記セット力試験終了後、毛束を破壊した後の最大荷重を以下の基準で評価した。

○ : 最大荷重は15g以上であった。

△ : 最大荷重は10g以上15g未満であった。

× : 最大荷重は10g未満であった。

【0097】〔フレーキング〕各試料を一定量毛束に噴霧し、完全に乾燥させた後、櫛を通し、毛髪上に存在する剥離したポリマー片の量(フレーキングの状態)を実体顕微鏡(20倍)で観察した。評価基準は以下の通りである。

○ : 剥離したポリマーが全く確認されず、フレーキング状態ではなかった。

△ : 剥離したポリマーが若干確認され、若干フレーキング状態にあった。

× : 剥離したポリマーが多く確認され、顕著にフレーキング状態にあった。

【0098】

【表1】

	実施例			比較例	
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
カール保持率 %	◎	◎	○	○	×
ヤング率 Mpa	50	120	200	10	150
破断伸び %	>500	280	20	>600	3
洗髪性	○	○	○	×	△
セット力	○	○	○	△	○
セット保持力	○	○	○	×	×
手触り	◎	◎	○	△	△
べたつき	○	◎	◎	△	△
フレーキング性	○	○	○	△	△

【0099】表1に示す結果から、ブロック共重合体P-1～3は、ランダム共重合体P-4および従来のアニオン系樹脂と比較して、洗髪性、セット性、耐湿性および良感触のすべての性能において優れていた。また、ブロック共重合体P-1～3の組成の違いから、その被膜物性が異なり、特にポリマー中のハード（アクリル酸アクリル酸モノブチル）およびソフトセグメント（アクリル酸2-エチルヘキシル）比が50%を境に物性がドラスティックに変化することがわかった。また、アクリル酸含量により皮膚の伸び率およびカール保持率が変化することが示唆された。

【0100】以下実際の処方系に用いたポリマー重量%は固形分値とする。

【例4】以下のシャンプー組成物を調製した。

	(重量%)
ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（3EO付加物）	16%
ラウロイルジエタノールアミド	2%
「P-1」	1.5%
香料	0.2%
防腐剤	0.1%
色素	微量
純水	バランス
合計	100%

【0101】この組成物をシャンプーとして使用したところ、洗髪後の毛髪は容易に櫛通しをすることができ、乾燥後の毛髪は優れた光沢と艶を有し、なめらかな感触でハリのある感触を与えることができた。また、シャンプーを繰り返しても、べとつきなどの悪い影響はなかった。また、ブロック共重合体P-2およびP-3を用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

【0102】【例5】以下のリンス組成物を調製した。

	(重量%)
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.5%
セタノール	2%
「P-2」	1.5%
香料	0.2%
純水	バランス
合計	100%

【0103】この組成物をリンスに使用したところ、リンス後の毛髪は容易に櫛通しをすることができ、乾燥後の毛髪は優れた光沢と艶を有し、なめらかな感触で容易に櫛通しをすることができた。また、リンスを繰り返しても、べとつきなどの悪い影響はなかった。また、ブロック共重合体P-1およびP-3を用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

【0104】【例6】以下の希釈原液をスプレー缶に入れ、液化石油ガスを充填することにより、ヘアスプレー組成物を調製した。

希釈原液	(重量%)
「P-2」	1%
無水エタノール	49%
合計	50%
液化石油ガス (3 kg/cm ² , G, 20℃)	50%

【0105】この組成物を毛髪にスプレー塗布して使用したところ、ポリマー使用量が少量でも毛髪に対して優れたセット保持力を与え、更に、毛髪に優れた光沢と艶、およびなめらかな感触を与えた。また、ブロック共重合体P-1およびP-3を用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

ー5を用いて、例6と同様な組成物をスプレー塗布して使用したところ、樹脂使用量が少ないこともあり、毛髪に対してセット保持力が弱く、更に、塗布後の毛髪は光沢、艶、なめらかな感触を与えなかった。

【0107】[例8] 例6と同様にして、フォーム状エアゾール組成物を調製した。

【0106】[例7] ランダム共重合体P-4およびP

希釈原液	(重量%)
「P-2」	2%
ポリオキシエチレンセチルエーテル (10EO付加物)	0.3%
ポリオキシエチレンセチルエーテル (2EO付加物)	0.1%
純水	85.6%
合計	88%
液化石油ガス (3 kg/cm ² , G, 20℃)	12%

【0108】この組成物を毛髪に使用したところ、例6と同様の優れた結果が得られた。また、ブロック共重合体P-1およびP-3を用いた組成物でも上記と同様な

結果が得られた。

【0109】[例9] 次のセットローション組成物を調製した。

	(重量%)
「P-2」	3%
純水	60%
無水エタノール	37%
合計	100%

【0110】この組成物を毛髪に塗布使用したところ、例9と同様の優れた結果が得られた。また、ブロック共重合体P-1およびP-3を用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

P-5を用いて例9と同様な組成物をセットローションとして使用したところ、毛髪に対してセット保持力が弱く、更に、毛髪は光沢、艶、なめらかな感触を与えなかった。

【0111】[例10] ランダム共重合体P-4および

【0112】[例11] 次のジェル組成物を調製した。

	(重量%)
「P-3」	1%
「カーボボール940」	0.5%
(KOH水溶液にてPH7.5に調整)	
純水	98.5%
	100%

*B. F. Goodrich Chemical社製

【0113】この組成物を毛髪にジェルとして使用したところ、毛髪に対して優れたセット保持力を与え、更に、毛髪に優れた光沢と艶、およびなめらかな感触を与えた。また、このジェル組成物の塗布使用と洗髪を繰り返した場合、べとつき、蓄積等による違和感などの悪い影響はなかった。また、ブロック共重合体P-1およびP-2を用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

ところ、乾燥後も違和感およびべたつき感がなく、滑らかな良好な感触の皮膚が得られた。

【0114】[例12 (皮膚用化粧料)] 下表2に示す配合の皮膚用化粧料1を調製した。

【0116】ブロック共重合体P-1に代えて、表2に示す配合で、カチオン系重合体(ユニオンカーバイド社製「JR-400」)の6%エタノール溶液を用いた以外は、例12と同様にして皮膚用化粧料2を調製した。この皮膚用化粧料2を皮膚に塗布したところ、べたつきが多く、滑らかな感触は得られなかった。ブロック共重合体P-1に代えて、表2に示す配合でアニオン系重合体(ISP社製「Gantret A425」)の6%エタノール溶液を用いた以外は、上記例12と同様にして

【0115】得られた皮膚用化粧料1を皮膚に塗布した

皮膚用化粧料3を調製した。この皮膚用化粧料3を皮膚に塗布したところ、べたつきが多く、滑らかな感触が得られず、また数回こすったところ剥離してしまった。

【0117】

【表2】

		皮膚用化粧料1	皮膚用化粧料2	皮膚用化粧料3
樹脂	樹脂P-1 (6%溶液)	50%	—	—
	カチオン重合体 (6%溶液) 「JR-400」	—	50%	—
	アニオン重合体 (8%溶液) 「A425」	—	—	50%
ポリマーテル変性シリコン 「SH3771C」 (東レダウコーニング社製)		0.3%	0.3%	0.3%
水		49.7%	49.7%	49.7%

「P-3」

イソプロパノール

赤226号

酸化チタン

エタノール

ベントナイト

(ナショナル・リード社製「BENTON EW」)

【0119】この組成物を爪に使用したところ、乾燥が早く、乾燥後は剥がれにくく、持ちがよかった。また、ブロック共重合体P-1およびP-2を用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

【0120】

【0118】【例13（爪用化粧料）】下記配合の成分をビーズミルで1時間分散および混合して、爪用化粧料1を調製した。

(重量%)

40.0%

(固形分として10.0%)

10.0%

0.1%

4.9%

40.0%

(全エタノール量として65.0%)

5.0%

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、2以上の性質を兼ね備えた樹脂を用いることによって、化粧料に要求される複数の性能を同時に満足させることが可能な化粧料用樹脂組成物および化粧料を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

A 6 1 K 7/11

7/48

C 0 8 F 4/06

4/40

295/00

A 6 1 K 7/11

7/48

C 0 8 F 4/06

4/40

295/00

(72)発明者 西澤 理

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 木谷 安生

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 尾上 真人

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(21) 第2003-81742 (P2003-81742A)

Fターム(参考) 4C083 AB242 AB442 AC012 AC072
AC102 AC182 AC692 AC782
AC862 AD021 AD022 AD071
AD091 AD092 AD131 CC01
CC02 CC28 CC31 CC33 CC38
CC39 DD08 DD23 DD27 DD41
EE06 EE07
4J015 CA04
4J026 HA06 HA09 HA10 HA11 HA12
HA15 HA16 HA19 HA24 HA32
HA39 HB06 HB09 HB10 HB11
HB12 HB15 HB16 HB19 HB24
HB32 HB39 HB45 HB47 HE02